

Enhanced English Abstract for DE 2917619

1 / 1 WPAT - ©The Thomson Corp.

Derwent Accession :

1980-82729C [47]

Title :

Styryl-benzotriazole optical brighteners for polyester(s), polyamide(s) and polyacrylonitrile

Derwent Class :

A60 E23 F06

Additional Words :

WHITE TONER

Patent Assignee :

(FARB) BAYER AG

Inventor :

BERGISCHEGL ; SCHELLHAMM CW; SCHROEDER J

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

DE2917619 A 19801113 DW1980-47 Ger *

AP: 1979DE-2917619 19790502

Priority Number :

1979DE-2917619 19790502

Intl Patent Class :

C07D-403/04; C07D-413/04; D06L-003/12

Abstract :

DE2917619 A

Cpds. have formula (I) (R1 = H, Cl, alkyl, alkylsulphonyl or alkyloxycarbonyl; R2 = H, alkyl, or together with R1, a-(CH2)3- or -(CH2)4- gp.; R3 = H, Cl, alkyl or alkyloxy; R4 = R3 or phenyl; X = O or N-Y; Y = H, alkyl, hydroxyethyl or phenyl. The alkyl gps. contain 1-4C; the phenyl gps. are opt. substd. y 1-3 Me or Cl gps., when X = N-Y, theazole gps. may be opt. quaternised. Used as optical brighteners (white toners) for polyester and polyamide fibres. The quaternised cpds. are suitable for acid-modified fibres, partic. polyacrylonitrile. The brightening effects are fast to light and Cl2.

Manual Codes :

CPI: A08-E03C A12-S05N A12-S05P E24-A02 E24-A03 F03-B01

Update Basic :

1980-47

51

Int. Cl. 3:

C 07 D 413/04

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 D 403/04

D 06 L 3/12

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 17 619 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 17 619

21

Aktenzeichen:

P 29 17 619.0

22

Anmeldetag:

2. 5. 79

43

Offenlegungstag:

13. 11. 80

31

Unionspriorität:

32 33 31

—

54

Bezeichnung:

2-Styrylbenzotriazolverbindungen und deren Verwendung als optische Aufhellungsmittel

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

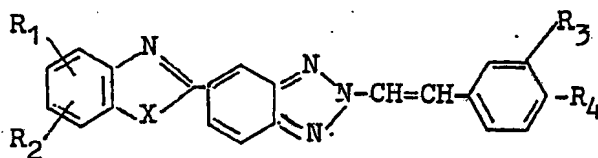
Erfinder:

**Schellhammer, Carl-Wolfgang, Dr., 5060 Bergisch-Gladbach;
Schroeder, Josef, Dr., 5090 Leverkusen**

DE 29 17 619 A 1

Patentansprüche

- 1) 2-Styrylbenzotriazolverbindungen der allgemeinen Formel



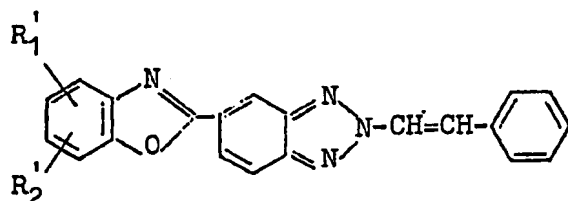
worin

- 5 R_1 Wasserstoff, Chlor, Alkyl, Alkylsulfonyl oder Alkyloxycarbonyl,
 R_2 Wasserstoff, Alkyl oder - gemeinsam mit R_1 - einen der Reste $-(CH_2)_3-$ oder $-(CH_2)_4-$,
 R_3 Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkyloxy,
 R_4 R_3 oder Phenyl,
 10 X Sauerstoff oder N-Y und
 Y Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyethyl oder Phenyl bedeuten,

- 15 wobei die vorstehend im beliebigen Zusammenhang genannten Alkylreste 1 - 4 C-Atome aufweisen, die Phenylreste durch 1 - 3 Methyl oder Chloratome substituiert sein können und der Azolrest im Falle $X = N-Y$ gegebenenfalls quaterniert ist.

- 15 - 2

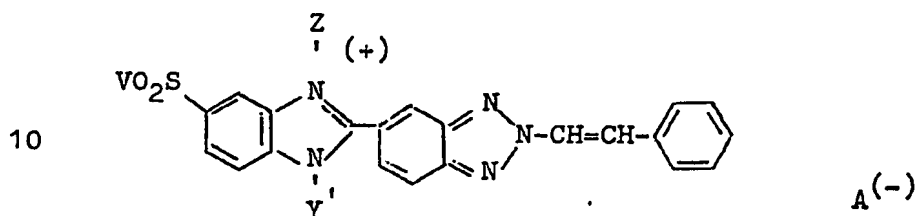
- 2) 2-Styrylbenzotriazolverbindungen gemäß Anspruch 1
der Formel



worin

- 5 R_1 Wasserstoff, Methyl, Methoxycarbonyl oder Methyl-
 sulfonyl und
 R_2 Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

- 3) 2-Styrylbenzotriazolverbindungen gemäß Anspruch 1
der Formel



worin

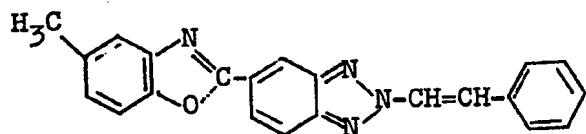
- 15 V $C_1 - C_2$ -Alkyl
 Y' Methyl
 Z Benzyl oder $C_1 - C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl
 und
 $A^{(-)}$ ein farbloses Anion, vorzugsweise das Metho-
 sulfat-Ion bedeuten.

Le A 19 616

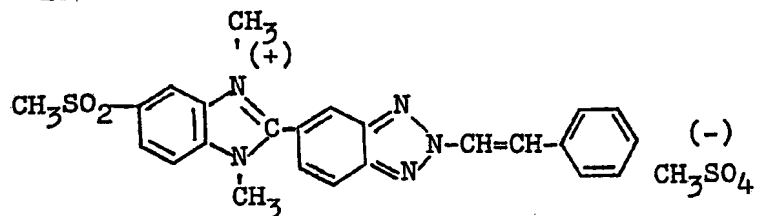
030046/0148

- 14 - 3

- 4) 2-Styrylbenzotriazolverbindung gemäß Anspruch 1
der Formel



- 5) 2-Styrylbenzotriazolverbindung gemäß Anspruch 1
der Formel



- 6) Verwendung der Verbindungen gemäß Ansprüche 1 - 5
als optische Aufheller.

2917619

4.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

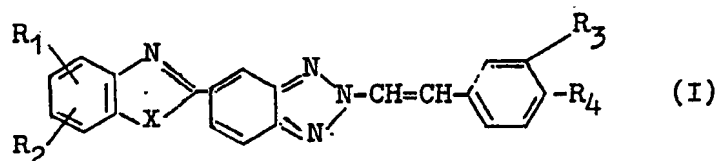
5090 Leverkusen, Bayerwerk

K/W

30. April 1979

2-Styrylbenzotriazolverbindungen und deren Verwendung
als optische Aufhellungsmittel

Gegenstand der Erfindung sind neue 2-Styrylbenzo-
triazole der Formel



worin

- 5 R₁ Wasserstoff, Chlor, Alkyl, Alkylsulfonyl oder
Alkyloxycarbonyl,
R₂ Wasserstoff, Alkyl oder - gemeinsam mit R₁ -
einen der Reste -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-,

Le A 19 616

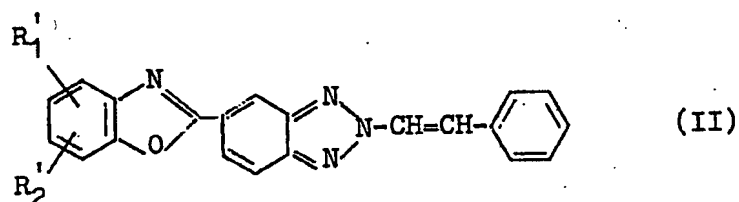
030046/0148

5
- 2/-

- R_3 Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkyloxy,
 R_4 R_3 oder Phenyl,
 X Sauerstoff oder N-Y und
 Y Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyethyl oder Phenyl
 5 bedeuten,

wobei die vorstehend im beliebigen Zusammenhang ge-
 nannten Alkylreste 1 - 4 C-Atome aufweisen, die Phenyl-
 reste durch 1 - 3 Methyl oder Chloratome substituiert
 sein können und der Azolrest im Falle $X = N-Y$ gegeben-
 10 falls quaterniert ist.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel

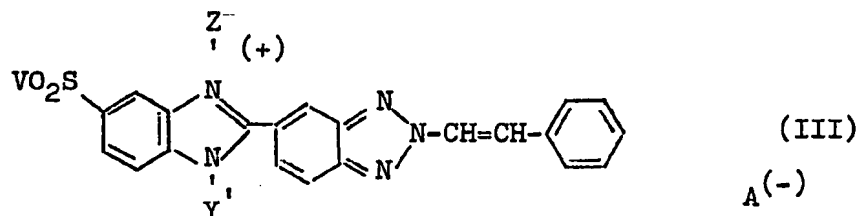


worin

- R_1' Wasserstoff, Methyl, Methoxycarbonyl oder Methyl-
 15 sulfonyl (vorzugsweise steht R_1' in 5-Stellung) und
 R_2' Wasserstoff oder Methyl bedeuten

6
- 7 -

sowie solche der Formel



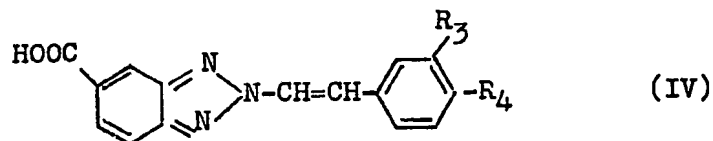
Worin

- 5 V C₁ - C₂-Alkyl
 Y' Methyl
 Z Benzyl oder C₁ - C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl
 und
 A(-) ein farbloses Anion, vorzugsweise das Metho-
 sulfat-Ion bedeuten.

- 10 Die neuen Styrylverbindungen können auf verschiedene
 Weise hergestellt werden.

Eine Herstellungsmethode ist dadurch gekennzeichnet,
 daß man 5-Carboxybenztriazol-2-essigsäure in an sich be-
 kannter Weise (vgl. US-PS 3 728 339 = DT-OS 19 55 066)

- 15 mit entsprechenden Benzaldehyden zu Carbonsäuren der
 Formel



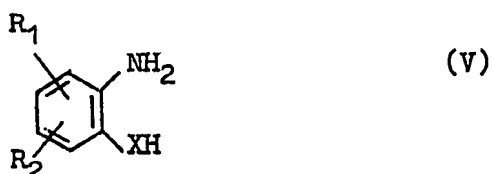
7
- 4 -

worin

R_3 und R_4 die obengenannte Bedeutung haben,
kondensiert,

und diese in Form ihrer Ester oder Säurehalogenide mit

5 Verbindungen der Formel



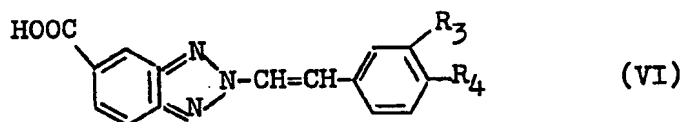
worin

X , R_1 und R_2 die obengenannte Bedeutung haben,
in ebenfalls an sich bekannter Weise zu den Verbindungen

10 der Formel I kondensiert, wobei - wie auch bei den anderen
Verfahren - im Falle von $X = NH$ der Substituent Y ge-
wünschtenfalls durch anschließende Alkylierung einge-
führt werden kann.

Eine andere Verfahrensvariante besteht darin, daß man

15 Verbindungen der Formel

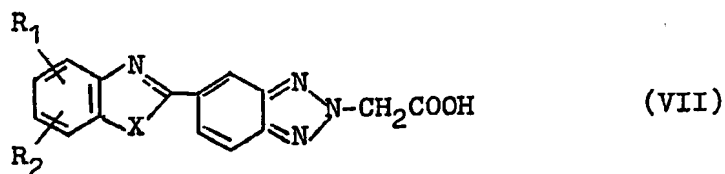


direkt mit den Verbindungen der Formel V in Poly-
phosphorsäure bei 180 - 220°C umgesetzt.

Auch diese Synthese ist prinzipiell bekannt
(vgl. Y. Kanaoka, T. Hamada u. O. Yonemitsu, Chem.
Pharm. Bull. 18,587 (1970).

- Die Verbindungen der Formel VI sind beispielsweise
5 nach Sandmeyer aus den entsprechenden, in US-PS 3 595 859
beschriebenen 5-Amino-2-styrylbenzotriazolen erhältlich.

Schließlich kann man die Titelverbindungen auch durch
Kondensation von Essigsäuren der Formel



- 10 mit den Verbindungen der Formel V, vorzugsweise in
Gegenwart von Piperidin, herstellen.

Die nach allen Verfahrensvarianten erhaltenen Reaktions-
produkte können gegebenenfalls nach an sich bekannten
Methoden bei 70 - 170°C quaterniert werden.

- 15 Geeignete Quaternierungsmittel sind: Dimethylsulfat,
Diethylsulfat, Toluolsulfonsäuremethylester, Ethylen-

Q.
- 9 -

oxid, Benzylbromid u.a.

Geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Quaternierung sind: Methylethylketon, Chlorbenzol, Dichlorbenzol u.a.

- 5 Die nicht quaternierten Verbindungen der Formel (I) sind wertvolle optische Aufheller zum Weißtönen von Polyesterfasern oder Polyamidfasern, während sich die quaternierten Verbindungen vorzüglich zum Aufhellen von sauer modifizierten Fasern, insbesondere von Poly-
10 acrylnitril, eignen.

Man erhält Aufhellungen mit guter Lichtechtheit und Chloritbeständigkeit.

10.
- 7 -

Beispiel 1

Ein Gewebe aus Polyäthylenglykoltterephthalat wird im
Flottenverhältnis 1 : 40 in ein Bad eingebracht, welches
im Liter 1,5 g Natriumoleylsulfat, 0,75 g Ameisen-
5 säure und 0,05 g 5-[Benzoxazolyl-(2)]-2-styrylbenzotri-
azol enthält. Das Bad wird in 30 Min. auf 97° erhitzt
und 45 Min. bei dieser Temperatur gehalten, wobei das
Gewebe mäßig bewegt wird. Anschließend wird es gespült
und getrocknet. Es besitzt eine sehr schöne, neutrale
10 Aufhellung.

Der verwendete Weißtöner wurde wie folgt hergestellt:
Eine Lösung von 156,9 g 3,4-Diaminobenzoesäure (97%),
40 g Natriumhydroxyd und 70 g Natriumnitrit in 300 ml
Wasser wird zu 143 ml Eisessig gegossen. Durch Kühlung
15 wird ein Temperaturanstieg über 90° verhindert. Der
nach dem Abkühlen erhaltene dicke Brei wird mit 300 ml
Wasser verdünnt, man saugt das 5-Carboxybenzotriazol ab,
wäscht es mit Wasser und trocknet es. Ausbeute 156 g,
farblose Kristalle vom F. 314° - 315° (Z.) (Eisessig).
20 Eine Mischung aus 900 ml Wasser, 75,6 g Natriumhydroxyd,
146,8 g 5-Carboxybenzotriazol und 115,3 g chloressig-
saurem Natrium wird 8 Stunden rückfließend gekocht.
Man versetzt die Lösung bei 60° mit A-Kohle und
filtriert. Das Filtrat wird kongosauer gestellt und
25 zwei Stunden bei 0° - 10° gerührt. Das Gemisch aus
5-Carboxybenzotriazol-1- und -2-essigsäure wird abge-
saugt und neutral gewaschen. Dann rührt man es mit
1 ltr. 37 %iger Salzsäure an und saugt am nächsten Tage

- 8/-11.

- die 5-Carboxybenzotriazol-2-essigsäure ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110° erhält man 122,8 g vom F. 255° - 256° (Z.)
- 22,1 g 5-Carboxybenzotriazol-2-essigsäure und 10,6 g Benzaldehyd sowie 12,8 g Piperidin werden 1 Stunde auf 170° und 1 Stunde auf 190° erhitzt; dabei werden flüchtige Bestandteile abdestilliert. Der Kolbeninhalt wird dann in siedendem Eisessig gelöst und mit A-Kohle geklärt. Aus dem Filtrat kristallisieren 5,4 g 5-Carboxy-2-styrylbenzotriazol vom F. 208° - 210°.
- 47,2 g 5-Carboxy-2-styrylbenzotriazol, 300 ml Thionylchlorid und 5 Tropfen N,N-Dimethylformamid werden 2 Stunden rückfließend gekocht. Man destilliert dann das überschüssige Thionylchlorid ab, nimmt den Rückstand in Chlorbenzol auf, klärt mit A-Kohle und läßt erkalten. Man erhält 37,2 g 5-Chlorcarbonyl-2-styrylbenzotriazol vom F. 138,5° - 139,5° als gelbe Kristalle.
- 5,5 g 2-Aminophenol, 7,8 g Triäthylamin und 70 ml trockenes Dioxan werden in eine heiße Lösung von 14,2 g 5-Chlorcarbonyl-2-styrylbenzotriazol in 125 ml trockenem Dioxan gegeben. Man kocht die Mischung 1 Stunde rückfließend, verdünnt dann mit 200 ml Wasser und saugt nach dem Abkühlen das ockerfarbene Amid ab. Ausbeute 17,2; F. 226° - 227°.
- Das oben hergestellte Amid wird mit 86 ml Diphenylether und 1,7 g Borsäure 2 Stunden rückfließend gekocht. Man

- 9/- 12

versetzt dann bei 70° mit 86 ml Methanol, kühlt auf 40° ab und saugt das abgeschiedene 5-[5-Benzoxazolyl-(2)7-2-styrylbenzotriazol ab. Hellgelbe Kriställchen vom F. 185° - 187° (Chlorbenzol).

- 5 Ähnliche Färbeergebnisse erhält man mit 5-[5-Methylbenzoxazolyl-(2)7-2-styrylbenzotriazol (F. 190°) oder mit 5-[6-Methylbenzoxazolyl-(2)7-2-styrylbenzotriazol (F. 168° - 170°). Sie werden analog aus 5-Chlorcarbonyl-2-styrylbenzotriazol und 1-Methyl-3-amino-4-hydroxybenzol bzw. 1-Methyl-4-amino-3-hydroxybenzol erhalten.

10 Beispiel 2

- Polyäthylenglykolteterephthalatgewebe wird in einem Autoklaven im Flottenverhältnis 1 : 25 mit einem Bade folgender Zusammensetzung behandelt. 0,2 % (bezogen auf das Gewicht des aufzuhellenden Gewebes) 5-[5-Carbomethoxybenzoxazolyl-(2)7-2-styrylbenzotriazol in fein dispergierter Form, 1 g eines ethoxylierten Stearylalkohols, 1000 ml enthärtetes Wasser. Man erhitzt die Mischung im Verlaufe von 30 Min. von 40° auf 120°, beläßt sie weitere 30 Min. bei 120°, kühlt ab, spült und trocknet. Man erhält ein Polyestergewebe von brilliantem neutralem Weiß. Der Aufhellungseffekt ist chloritbeständig.

- Das verwendete Aufhellungsmittel wurde analog zu dem in Beispiel 1 genannten Verfahren aus 5-Chlorcarbonyl-2-styrylbenzotriazol und 3-Amino-4-hydroxybenzoesäuremethylester hergestellt. Es schmilzt bei 237° - 240°.

- 10 - 13 .

Beispiel 3

Ein Gewebe aus Polyäthylenglykolteterephthalat wird mit einer wäßrigen Suspension, die im Liter 1 g 5-[5,7-Dimethylbenzoxazolyl-(2)7-2-styrylbenzotriazol (F. 177° - 179°), 2 g handelsübliches Dispergiermittel und 1 g handelsübliches Netzmittel enthält, geklotzt. Das Gewebe wird dann auf eine Gewichtszunahme von 100 % abgequetscht, bei 60° getrocknet und 40 Sekunden auf 170° erhitzt. Das Gewebe zeigt dann gegenüber unbehandelter Ware eine starke, neutrale Aufhellung von sehr guter Lichtechtheit.

Das verwendete Aufhellungsmittel wurde analog wie in Beispiel 1 angegeben aus 5-Chlorcarbonyl-2-styrylbenzotriazol und 1,3-Dimethyl-4-amino-5-hydroxybenzol erhalten.

Beispiel 4

Ein Polyamidfasergewebe wird im Flottenverhältnis 1 : 40 bei 60° in ein Bad eingebracht, das (bezogen auf das Stoffgewicht) 0,1 % 5-[5-Chlorbenzoxazolyl-(2)7-2-styrylbenzotriazol sowie pro Liter 1 g 80 %ige Essigsäure und 0,25 g eines Anlagerungsproduktes von 30 - 35 Mol Äthylenoxyd an ein Mol technischen Stearylalkohol enthält. Man erwärmt innerhalb von 30 Min. auf Kochtemperatur und hält während 30 Min. beim Sieden. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man einen starken, neutralen Aufhellungseffekt. Der verwendete Weißtöner vom F. 202° - 204° wurde analog wie in Beispiel 1 angegeben aus 5-Chlor-

- 11 - 14

carbonyl-2-styrylbenzotriazol und 1-Chlor-3-amino-4-hydroxybenzol hergestellt.

Beispiel 5

- Ein Polyacrylnitrilgewebe wird im Flottenverhältnis
- 5 1 : 40 30 Min. kochend mit einer Färbeflotte behandelt, die die bezogen auf das Fasergewicht 0,2 % 5-[5-Methylsulfonyl-1,3-dimethylbenzimidazolium-(2)7-2-styrylbenzotriazol-methosulfat, 8 % Natriumchlorit 50 %ig, 4 g Natriumnitrat und 4 % Chloritstabilisator enthält;
- 10 das Bad ist mit Ameisensäure auf p_H 3,5 gestellt. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man ein sehr gut und brillant aufgehelltes Gewebe. Das verwendete Aufhellungsmittel wurde analog wie in Beispiel 1 angegeben aus
- 15 5-Chlorcarbonyl-2-styrylbenzotriazol und Methyl-(4-methylamino-3-aminophenyl)-sulfon und anschließende Quaternierung in 1,2-Dichlorbenzol bei 160° hergestellt ; es schmilzt bei $241^\circ - 244^\circ$.

- Eine etwas grünstichigere Aufhellung als mit dem genannten Weißtöner erhält man mit 5-[1,3-Dimethylbenzimidazolium-(2)7-2-p-phenylstyrylbenzotriazol-methosulfat (F. $288^\circ - 290^\circ$), das durch Kondensation von
- 20 5-Carboxybenzotriazol-2-essigsäure mit Biphenyl-4-aldehyd zu 5-Carboxy-2-p-phenylstyrylbenzotriazol (F. $260^\circ - 263^\circ$), Überführung ins Carbonsäurechlorid (F. $202^\circ - 204^\circ$), Umsetzung mit 1-Methylamino-2-aminobenzol zum
- 25 5-[1-Methylbenzimidazolyl-(2)7-2-p-phenylstyrylbenzotriazol (F. $247^\circ - 248^\circ$) und Quaternierung mit Dimethylsulfat hergestellt wird.